


**POLYURETHANE PREPOLYMER HAVING ALKOXYSILANE GROUP AND
HYDANTOIN GROUP AND USE THEREOF FOR PRODUCTION OF SEALANT****Publication number:** JP10053637**Publication date:** 1998-02-24**Inventor:** SCHMALSTIEG LUTZ DR; RETTIG RAINER DR;
LIMBECK GOETZ**Applicant:** BAYER AG**Classification:****- international:** C08G18/10; C08G18/38; C08G18/61; C08G18/83;
C09D175/04; C09D183/08; C09K3/10; C08G18/00;
C09D175/04; C09D183/08; C09K3/10; (IPC1-7):
C08G18/83; C09D175/04; C09D183/08; C09K3/10**- European:** C08G18/10; C09K3/10D14**Application number:** JP19970137435 19970513**Priority number(s):** DE19961019538 19960515**Also published as:** EP0807649 (A1)
US5756751 (A1)
MX9703545 (A)
DE19619538 (A1)
CN1170009 (A)

more >>

Report a data error here**Abstract of JP10053637**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane prepolymer, having good elongation, adhesive strength and further thermal stability and useful as a moisture-curing composition by reacting an isocyanate prepolymer with an amino alkoxy silane. **SOLUTION:** This urethane prepolymer corresponding to formula I [A is a group obtained by removing NCO group from an isocyanate prepolymer having 0.4-5% NCO content; R is a 1-8C alkyl; X, Y and Z are each a 1-4C alkyl or an alkoxy; (n) is an average value and 1.5-4] and has alkoxy silane groups and hydantoin groups. Furthermore, the prepolymer is preferably obtained by reacting (A) an isocyanate prepolymer having 0.4-5% NCO content and 1.5-4 average functional value with (B) an aminoalkoxy silane corresponding to formula II, carrying out the cyclocondensation at 50-160 deg.C and forming the hydantoin groups.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-53637

(43)公開日 平成10年(1998)2月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 18/83			C 0 8 G 18/83	
C 0 9 D 175/04			C 0 9 D 175/04	
183/08			183/08	
C 0 9 K 3/10			C 0 9 K 3/10	D

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-137435

(22)出願日 平成9年(1997)5月13日

(31)優先権主張番号 1 9 6 1 9 5 3 8 . 1

(32)優先日 1996年5月15日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESSELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフェル
クーゼン(番地なし)

(72)発明者 ルツツ・シユマールステーク

ドイツ連邦共和国デー50676 ケルン、
シユヌールガツセ 45

(74)代理人 弁理士 川原田 一徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマーおよびシーラント製造へのその使用

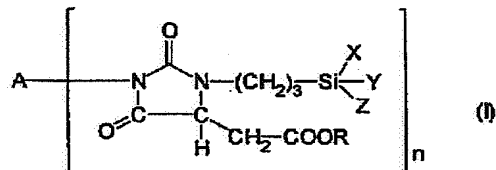
(57)【要約】

タンプレポリマー。

【課題】アルコキシシランおよびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマー、その製造方法、およびシーラント製造へのその使用の提供。

【解決手段】本発明は、式(I)：

【化1】

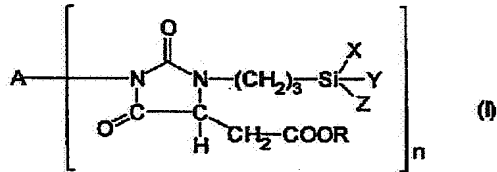


(ここで、Aは、NCO含有量を0.4～5%有するイソシアネートプレポリマーからNCO基を除いて得られる基を示し、Rは、線状または分岐状の炭素原子数1～8のアルキル基を示し、X、YおよびZは、同一または異なり、炭素原子数1～4のアルキルまたはアルコキシ基であって、かつ少なくとも1個の基はアルコキシ基であり、nは平均値で1.5～4である)に相当する、アルコキシシランおよびヒダントイン基を有するポリウレ

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(I)：

【化1】



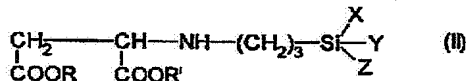
(ここで、Aは、NCO含有量を0.4～5%有するイソシアネートプレポリマーからNCO基を除いて得られる基を示し、Rは、線状または分岐状の炭素原子数1～8のアルキル基を示し、X、YおよびZは、同一または異なり、炭素原子数1～4のアルキルまたはアルコキシ基であって、かつ少なくとも1個の基はアルコキシ基であり、nは平均値で1.5～4である)に相当する、アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマー。

【請求項2】アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、

i) NCO含有量を0.4～5%有し、平均官能価が1.5～4のイソシアネートプレポリマーと

ii) 式(II)：

【化2】



(ここで、Rは線状または分岐状の炭素原子数1～8アルキル基を示し、X、YおよびZは、同一または異なり、アルキルまたはアルコキシ基であり、かつ少なくとも一個の基はアルコキシ基である)に相当するアミノアルコキシシランとを反応させ、次いで、50～160℃で環化縮合してヒダントイン基を形成することからなる該製造方法。

【請求項3】請求項1のポリウレタンプレポリマーを含有する湿分硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマー、その製造方法、およびポリウレタンシーラント組成物の結合剤としてのその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】シランの重縮合を介して架橋するアルコキシシラン官能性ポリウレタンが公知である(例えば「アドヘシブ・エイジ(adhesives Age)」4/1995、p30 ff.,参照)。アルコキシシランを末端基とする湿分硬化成分ポリウレタンは、建築および自動車産業で、軟質の塗料および封止剤、ならびに接着剤としてま

すまず使用されている。これらの適用の際には、伸び、接着力および硬化速度に関する厳しい条件が要求される。最近入手できる方式でも特に、自動車産業が要求する特性レベルを全て、達成することはできない。

【0003】N-アリアルアミノシランをNCO-プレポリマーとを反応させることにより得られるアルコキシシラン官能性ポリウレタンが、EP-A676403から公知である。これらの化合物は、自動車産業の要求、例えば機械特性に関しては満足する。しかし、架橋重合体の熱的安定性の欠如が製品の問題となる。この欠陥の理由は、置換(特にアリアル基で置換)された尿素に知られている熱的不安定性にある。

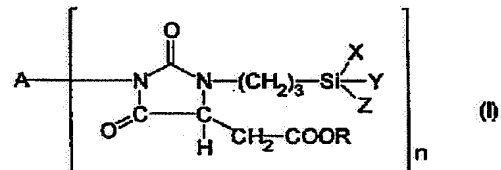
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な伸びおよび接着力とともに、良好な熱的安定性を有するアルコキシシラン官能性ポリウレタンを提供することにある。この目的は、以下に詳細に記載するこの発明のポリウレタンプレポリマーにより達成される。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(I)：

【化3】



(ここで、Aは、NCO含有量を0.4～5%有するイソシアネートプレポリマーからNCO基を除いて得られる基を示し、Rは、線状または分岐状の炭素原子数1～8のアルキル基を示し、X、YおよびZは、同一または異なり、炭素原子数1～4のアルキルまたはアルコキシ基であって、かつ少なくとも1個の基はアルコキシ基であり、nは平均値で1.5～4である)に相当する、アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマーに関する。この発明は、また、アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマーの製造方法、およびシーラントの製造へのその使用に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のアルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマーは、

a) イソシアネートプレポリマーの全NCO基と、例えばEP-A596360に記載されたようなアルコキシシラン基およびアミノ基を有する化合物との反応(米国特許5,364,955、ここでは参照のために引用)、ならびに
b) それに続く縮合環化反応による二段階工程で製造される。この発明で製造された生成物は、機械的特性が改良され、表面粘着性が減少する。

【0007】本発明に従い使用されるイソシアネートプレポリマーは公知である。それらは、ジイソシアネートと、エーテル、エステルおよび／またはカーボネート基を有する高分子量のポリヒドロキシル化合物、場合により少量の低分子量ポリヒドロキシル化合物の混合物とを反応させることにより製造される。適するNCOプレポリマーは、NCO基を0.4～5%、好ましくは0.5～2%有し、かつ平均官能価（「n」で表す）が1.5～4、好ましくは1.7～3、さらに好ましくは1.8～2.2である。

【0008】適するジイソシアネートは、脂肪族、脂環式および／または芳香族ジイソシアネートから選ばれる。好ましくは、芳香族もしくは脂環式ジイソシアネート、またはこれらの混合物である。「芳香族」および／または「脂環式」ジイソシアネートは、1分子あたり少なくとも1個の芳香族および／または脂環式の環を有するものを意味し、ここで好ましくは、二個のイソシアネート基の少なくとも一個は、芳香族および／または脂環式の環に直接結合する。

【0009】適するジイソシアネートA)の例としては、分子量が174～300の芳香族または脂環式ジイソシアネート、例えば2,4-ジイソシアナトトルエン（および、これと好ましくは混合物に基づき35重量%までの2,6-ジイソシアナトトルエンとの混合物）；4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（およびこれと、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび／または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物）、ビス-（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（IPDI）、1-イソシアナト-1-メチル-4（3）-イソシアナトメチルシクロヘキサン、および1,3-ジイソシアナト-6-メチルシクロヘキサン（および、これと1,3-ジイソシアネート-2-メチルシクロヘキサンとの混合物）が挙げられる。これらのジイソシアネートの混合物もまた使用することができる。

【0010】イソシアネートプレポリマーの製造に適する高分子量ポリヒドロキシル化合物は、1分子あたり平均して1.5～4個のヒドロキシル基を有し、かつ数平均分子量（ヒドロキシル官能価およびヒドロキシル基含有量から換算）が500～10,000、好ましくは1800～8000のものである。

【0011】適する高分子量ポリヒドロキシル化合物の例としては、低分子量アルコール、ならびにアジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、これらの無水物およびこれらの混合物および／または酸無水物のような多塩基性カルボン酸から調製されるポリオールが挙げられる。ヒドロキシル基を有するポリラクトン類（特にポリ-ε-カプロラクトン）も、該プ

レポリマーの製造に好適である。

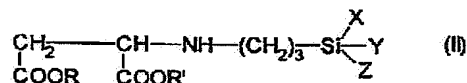
【0012】プレポリマーの製造に適する形態は、ポリエーテルポリオールであり、これは適当な出発分子をアルコキシル化する公知の方法で得られる。適当な出発分子は、ポリオール、水、少なくとも二個のN-H結合を有する有機ポリアミンおよびこれらの混合物が挙げられる。アルコキシル化反応に適するアルケンオキサイドは、好ましくはエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドであり、これらは連続的にまたは混合物で用いられる。

【0013】他の適当なポリオールには、ヒドロキシル基を有するポリカーボネートが挙げられ、これはジオールと、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートのようなジアリールカーボネートとの反応により製造される。ポリヒドロキシル化合物の混合物も、NCOプレポリマーの製造に好適である。好ましくは、専らポリエーテルポリオールが使われる。NCOプレポリマーの製造に、必要に応じて分子量が32～500以下の低分子量モノヘキサヒドロリッカルコールを使用してよい。例には、モノまたはポリヒドロリッカルカノール、例えばメタノール、エタノール、n-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール、ポリブレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール、アミノアルコール類（例えばエタノールアミンまたはN,N-ジメチルエタノールアミン）およびジエチレングリコールが挙げられる。tert-窒素原子を有するアミノアルコール類（例えば、N,N-ジメチルエタノールアミン）が、成分b)中に在って使われるときは、触媒として機能する窒素原子は同時に結合剤中に組み込まれる。

【0014】該NCOプレポリマーは、ジイソシアネートおよびポリオール成分を、40～120℃、好ましくは50～100℃の温度で、NCO/OH当量比が1.3:1～20:1、好ましくは1.4:1～10:1で反応させることにより製造される。イソシアネートプレポリマーの製造中にウレタン基を介した鎖延長を望む場合、NCO/OH当量比は1.3:1～2:1を選ぶ。鎖延長を望まない場合、過剰量のジイソシアネートが好ましく、それはNCO/OH当量比4:1～20:1、好ましくは5:1～10:1に相当する。過剰量のジイソシアネートは、反応が終了したとき薄層蒸留により除去される。アミンまたは有機金属触媒のような公知触媒を、必要に応じてプレポリマーの製造に使用してよい。

【0015】本発明の方法の第一段階では、該NCOプレポリマーは、式(II)

【化4】

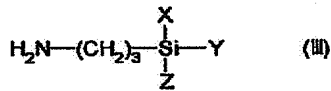


（ここで、RおよびR'は同一または異なり、炭素原子

数1~8、好ましくは炭素原子数1~4、より好ましくは1~2のアルキル基を示し、X、YおよびZは同一または異なり、炭素原子数1~4のアルキル基またはアルコキシ基、かつ少なくとも一個、好ましくは3個全ての基がアルコキシ基である)に相当する、アルコキシシラン基およびアミノ基を含有する化合物と反応する。

【0016】アルコキシシラン基およびアミノ基を含有する化合物は、例えばEP-A596,360(米国特許5,364,955、ここに参照のために引用)に記載されるように、式(III)

【化5】



に相当するアミノアルキルアルコキシシランと、式(IV)

【化6】 $\text{ROOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}' \quad (\text{IV})$

に相当するマレイン酸および/またはフマル酸エステルとを反応させることにより得られる。

【0017】適するアミノアルキルアルコキシシランには、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、および3-アミノプロピル-メチル-ジエトキシシランが挙げられる。3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび3-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

【0018】該NCOプレポリマーを、アルコキシシラン基およびアミノ基を含有する化合物と、0~60℃、好ましくは20~50℃で反応させる。使用するNCO基1モルあたり0.95~1.1モルのアミノシリル化合物を使用する、好ましくは、使用するNCO基1モルあたりアミノシリル化合物1モルを使用する。

【0019】イソシアネート基とアミン基との反応後に得られるプレポリマーは、本質的にイソシアネート基を持たず、本発明の第二段階の、例えば米国特許3,549,599に記載されるような縮合反応で環化する。環化のためには、置換尿素基を有するプレポリマーを、50~120℃、好ましくは80~120℃の温度で加熱する。ここで、モノアルコールR-OHおよび/またはR'-OHが生成する。必要に応じて酸性または塩基性触媒により、環化縮合反応を促進させる。所望なら、生成するモノアルコールを反応混合物から蒸留により除いてもよい。しかし、アルコールを反応混合物内に残すことが望ましい。

【0020】本発明のアルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するプレポリマーは、イソシアネートフリーのポリウレタンシーラントの製造のために重要な結合剤であり、このポリウレタンシーラントは大気中の水分の存在下でシランポリ縮合により架橋する。これらのシーラントを製造するために、アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するプレポリマーは、シーラントの

製造に公知の方法に従い、必要に応じて添加剤、例えば可塑剤、充填剤、顔料、補助剤、チクソトロピー剤、触媒を混合してよい。架橋重合体は、優れたゴム状弾性、低い表面粘性および顕著な温度安定性の特徴を示す。

【0021】以下の実施例では、部および%はすべて重量である。粘度はDIN53019に従い、回転粘度計を用いて23℃で測定した。

【実施例】

【0022】実施例1

10 2000gのポリエーテルジオール(OH価28を有し、プロピレングリコールをプロポキシ化(propoxylation)し、次いで該プロポキシ化された化合物のエトキシ化により製造され、PO/EO比=80:20である)を、155gのイソホロンジイソシアネートとを、100℃で、理論NCO含有量が0.78%になるまで反応させた。40℃に冷却後、140.4gのN-(3-トリメトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジエチルエステル(EP-A596,360の実施例5、米国特許5,364,955に従って製造、ここに参考のために引用)を定常的に添加し、IRスペクトルでイソシアネート基のバンドが検出されなくなるまで攪拌を続けた。次いで、100℃に加熱することにより環化縮合反応を開始し、生成したエタノールを減圧下で留去した(約18g)。得られた生成物は、粘度が54,000mPa.s(23℃)であった。薄膜をガラス上に流し、ジブチル錫ジアセテートを使用した触媒作用の下、一晩かけて硬化させ、透明でショア-A硬度が20の高軟質プラスチックを得た。

【0023】実施例2

30 1000gのポリエーテルジオール(OH価56を有し、プロピレングリコールのプロポキシ化により製造)と、122gの2,4-ジイソシアナトトルエンとを、60℃で、理論NCO含有量が1.5%になるまで反応させた。40℃に冷却後、146gのN-(3-トリメトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジエチルエステル(EP-A596,360の実施例2、米国特許5,364,955に従って製造、ここに参考のために引用)を定常的に添加し、IRスペクトルでイソシアネート基のバンドが検出されなくなるまで攪拌を続けた。次いで、100℃に加熱することにより環化縮合反応を開始し、メタノールを合計12gを減圧下で留去した。得られた生成物は、粘度が69,000mPa.s(23℃)であった。ガラス上に流した薄膜を、ジブチル錫ジアセテートを用いた触媒作用の下、24時間かけて硬化させ、透明でショア-A硬度が28の軟質プラスチックを得た。

【0024】実施例3

50 実施例1で得たポリエーテルジオール2000gと、77.7gのイソホロンジイソシアネートおよび91.7gのジシクロヘキシルメタンジイソシアネートとを、100℃で、理論NCO含有量が0.75%になるまで反

応させた。40℃に冷却後、140.4gのN-(3-トリメトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジメチルエステル(EP-A596,360の実施例4、米国特許5,364,955に従って製造、ここに参考のために引用)を定常的に添加し、IRスペクトルでイソシアネート基のバンドが検出されなくなるまで攪拌を続けた。257gの汎用市販の可塑剤[メサモル(Mesamol)、バイエル・エージー]で希釈後、100℃に加熱することにより環化縮合反応を開始した。IRスペクトル分析の1650cm⁻¹のバンド消失により反応を追跡し、6時間後に終了した。得られた生成物は、粘度が28,000mPa・s(23℃)であった。ガラス板へに塗布した薄膜を、ジブチル錫ジアセテートを用いた触媒作用の下、一晚かけて硬化させ、透明でショアーA硬度が23の高軟質プラスチックを形成した。

実施例1の反応生成物

白亜

二酸化チタン

可塑剤

(ユニモール(Unimol) BB、バイエル・エージー)

水化ひまし油

ジブチル錫アセテート

得られたシーラントは、優れた安定性を有し、実質的にすべての基体に接着し、皮膜(skin)形成時間が約5時間で硬化した。

【0027】硬化したシーラントの以下の機械特性を測定した：

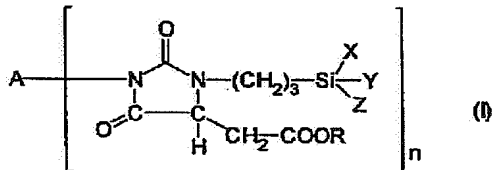
硬度 ショアーA	21
引裂強さ	1.1N/mm ²
100%モジュラス	0.3N/mm ²
破断伸び	580%
引裂強さ抵抗	2.5N/mm

【0028】以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、これは単に例示のためであり、特許請求の範囲により限定されるものを除き、当業者により本発明の精神および範囲から離れることなく変更がなされると解されるべきである。

【0029】本発明の実施態様は、例えば以下のとおりである。

1. 式(I)：

【化7】



(ここで、Aは、NCO含有量を0.4~5%有するイソシアネートプレポリマーからNCO基を除いて得られる基を示し、Rは、線状または分岐状の炭素原子数1~

*【0025】例4

EP-A596,360(米国特許5,364,955)の実施例4に従った、本発明に従わない比較例

環化縮合反応を省いた以外は、実施例1を繰り返した。

得られた生成物は、粘度が59,000mPa・s(23℃)であった。ガラス板上へ流した薄膜を、ジブチル錫ジアセテートを用いた触媒作用の下、一晚かけて硬化させ、ショアーA硬度が17の透明なプラスチックを形成した。この薄膜は、表面粘着性が残留し、伸びは、実施例1の薄膜に比べてかなり低かった。

【0026】実施例5-イソシアネートフリーポリウレタンシーラントの製造

汎用市販のブラネタリーミキサー内で以下の成分を加工し、シーラントを形成した：

33重量部、

37重量部、

6重量部、

16重量部、

7重量部、

1重量部。

8のアルキル基を示し、X、YおよびZは、同一または異なり、炭素原子数1~4のアルキルまたはアルコキシ基であって、かつ少なくとも1個の基はアルコキシ基であり、nは平均値で1.5~4である)に相当する、アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマー。

【0030】2. 前記イソシアネートプレポリマーが、ポリエーテルポリオールをベースとする、上記第1項のポリウレタンプレポリマー。

3. nが、平均値で1.8~2.2である、上記第1項のポリウレタンプレポリマー。

4. nが、平均値で1.8~2.2である、上記第2項のポリウレタンプレポリマー。

5. 前記イソシアネートプレポリマーは、NCO含有量が0.5~2%である、上記第1項のポリウレタンプレポリマー。

6. 前記イソシアネートプレポリマーは、NCO含有量が0.5~2%である、上記第2項のポリウレタンプレポリマー。

7. Rが、炭素原子を1または2個有するアルキル基を示す、上記第1項のポリウレタンプレポリマー。

8. Rが、炭素原子を1または2個有するアルキル基を示す、上記第2項のポリウレタンプレポリマー。

9. Rが、炭素原子を1または2個有するアルキル基を示す、上記第3項のポリウレタンプレポリマー。

【0031】10. Rが、炭素原子を1または2個有するアルキル基を示す、上記第6項のポリウレタンプレポリマー。

11. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基またはエトキシ基を示す、上記第1項のポリウレタンブレポリマー。

12. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基またはエトキシ基を示す、上記第2項のポリウレタンブレポリマー。

13. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基またはエトキシ基を示す、上記第4項のポリウレタンブレポリマー。

14. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基またはエトキシ基を示す、上記第6項のポリウレタンブレポリマー。

15. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基またはエトキシ基を示す、上記第7項のポリウレタンブレポリマー。

16. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基またはエトキシ基を示す、上記第8項のポリウレタンブレポリマー。

17. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基またはエトキシ基を示す、上記第9項のポリウレタンブレポリマー。

18. X、YおよびZが、同一または異なり、メトキシ基*

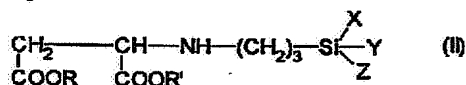
* またはエトキシ基を示す、上記第10項のポリウレタンブレポリマー。

【0032】19. アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有するポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、

i) NCO基含有量を0.4~5%有し、平均官能価が1.5~4のイソシアネートプレポリマー基と

ii)式(II):

【化8】



(ここで、Rは線状または分岐状の炭素原子数1〜8アルキル基を示し、X、YおよびZは同一または異なり、アルキルまたはアルコキシ基であり、かつ少なくとも一個の基はアルコキシ基である)に相当するアミノアルコキシシランと反応させ、次いで、50〜160℃で環化縮合によりヒダントイン基を形成することからなる該製造方法。

20. 上記第1項のポリウレタンプレポリマーを含有する湿分硬化性組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 ライナー・レツティグ

ドイツ連邦共和国デー51789 リントラ
ル、アウフ・デム・シウトラーセンフェル
ド 24

(72)発明者 ゲッツ・リムベック

ドイツ連邦共和国デー 51491 オーヴェ
ラート、ズエートハング 59